

Docket No. 27818.001.00-US

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In Re Application Of: Dongsub PARK, et al.

Art Unit: 1753

Application No: 10/777,767

Examiner: Kaj K. OLSEN

Filed: February 13, 2004

Title: SOLID STATE ELECTROCHEMICAL HYDROGEN PROBE FOR THE MEASUREMENT OF HYDROGEN CONTENT IN THE MOLTEN ALUMINUM

CLAIM FOR PRIORITY AND SUBMISSION OF DOCUMENT

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

SIR:

☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number \_\_\_\_, filed \_\_\_\_, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.

☐ Full benefit of the filing date of U.S. Provisional Application Serial Number \_\_\_\_, filed \_\_\_\_, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e).

☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
KOREA	10-2003-0009777	February 17, 2003

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

☒ are submitted herewith

☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

☐ were filed in prior application Serial No. 11/320,741 filed December 30, 2005

☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number.  
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed \_\_\_\_, and

(B) Application Serial No.(s)

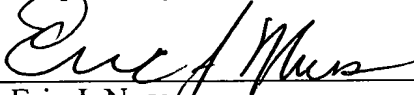
☐ are submitted herewith

☐ Will be submitted prior to payment of the Final Fee

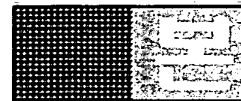
Date: December 13, 2007

MCKENNA LONG & ALDRIDGE LLP  
1900 K Street, N.W.,  
Washington, D.C. 20006  
Tel. (202) 496-7500  
Fax. (202) 496-7756

Respectfully Submitted,



Eric J. Nuss  
Registration No.: 40,106



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Intellectual Property Office.

출원 번호 : 10-2003-0009777

Application Number

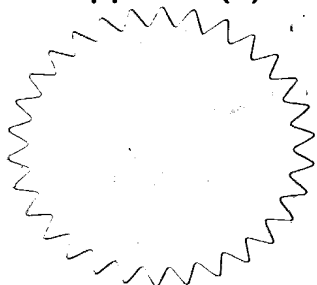
출원 년 월 일 : 2003년 02월 17일

Filing Date FEB 17, 2003

출원 인 : 황정숙 외 1명

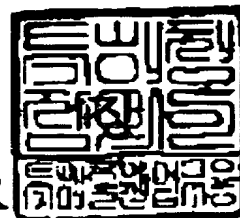
Applicant(s) HWANG, JUNG SUK, et al.

2007년 12월 10일



특 허 청

COMMISSIONER



◆ This certificate was issued by Korean Intellectual Property Office. Please confirm any forgery or alteration of the contents by an issue number or a barcode of the document below through the KIPOnet- Online Issue of the Certificates' menu of Korean Intellectual Property Office homepage ([www.kipo.go.kr](http://www.kipo.go.kr)). But please notice that the confirmation by the issue number is available only for 90 days.

**【서지사항】**

**【서류명】** 명세서 등 보정서  
**【권리구분】** 특허  
**【수신처】** 특허심판원장  
**【제출일자】** 2005.05.12  
**【제출인】**  
**【성명】** 황정숙  
**【출원인코드】** 4-2000-026712-1  
**【사건과의 관계】** 청구인  
**【제출인】**  
**【성명】** 박동섭  
**【출원인코드】** 4-2003-001732-5  
**【사건과의 관계】** 청구인  
**【대리인】**  
**【성명】** 권오식  
**【대리인코드】** 9-2003-000620-6  
**【포괄위임등록번호】** 2005-002179-4  
**【포괄위임등록번호】** 2005-003817-6  
**【대리인】**  
**【성명】** 박창희  
**【대리인코드】** 9-2004-000063-0  
**【포괄위임등록번호】** 2005-002180-7  
**【포괄위임등록번호】** 2005-003818-3  
**【사건의 표시】**  
**【출원번호】** 10-2003-0009777  
**【출원일자】** 2003.02.17

**【심판번호】** 2005-원-002336  
**【심판청구일자】** 2005.04.16  
**【발명의 명칭】** 고체 기준물질을 이용한 알루미늄(합금) 용탕 관리용전기화학식 수소센서  
**【제출원인】**  
**【접수번호】** 7-1-2005-0007613-46  
**【접수일자】** 2005.04.16  
**【보정할 서류】** 명세서등  
**【보정할 사항】**  
**【보정대상항목】** 별지와 같음  
**【보정방법】** 별지와 같음  
**【보정내용】** 별지와 같음  
**【취지】** 특허법시행규칙 제13조·실용신안법시행규칙 제8조의 규정에 의하여 위와 같이 제출합니다.  
  

대리인  
 대리인

권오식 (인)  
 박창희 (인)

  
**【수수료】**  
**【보정료】** 3,000원  
**【추가심사청구료】** 0원  
**【가산심판청구료】** 0원  
**【합계】** 3,000 원

【보정서】

【보정대상항목】 식별번호 1

【보정방법】 정정

【보정내용】

<1> 도 1 은 본 발명의 수소센서의 구조를 나타낸 설치상태도

【보정대상항목】 식별번호 2

【보정방법】 정정

【보정내용】

<2> 도 2 는 본 발명의 용탕용 수소센서소자의 구조를 나타낸 설치상태도

【보정대상항목】 식별번호 7

【보정방법】 정정

【보정내용】

<7> 7 : 수소센서 8 : 다공성 필터

【보정대상항목】 식별번호 30

【보정방법】 정정

【보정내용】

<30>           상기 고체기준물질(4)은 세라믹 덮개(5)에 의하여 보호되며, 고체기준물질로  
는 금속과 금속수소화합물( $MH_2$ :M=금속)과 금속산화물( $MO_x$ )를 포함하는 고체물질을

사용하며, 고체 기준물질로는 Ti, TiH<sub>2</sub> 및 TiO를 포함하는 물질을 사용하거나 또는 Ca, CaH<sub>2</sub> 및 CaO를 포함하는 물질을 사용함을 특징으로 한다. 기준 전극(2)과 측정 전극(3)이 백금 도선(6)으로 연결되어 있다.

【보정대상항목】 식별번호 34

【보정방법】 정정

【보정내용】

<34> 또한  $P^1_{H_2}$ 와  $P^1_{O_2}$ 는 기준 고체 혼합물질의 반응으로 생성되는 평형수소 압력 및 평형 산소압력이며,  $P^2_{H_2}$ 와  $P^2_{O_2}$ 는 알루미늄 용탕 내에 존재하는 수소에 의해서 생성되는 수소 압력과 센서 외부에서 금속분말로 고정시켜준 산소분압이다.

【보정대상항목】 식별번호 42

【보정방법】 정정

【보정내용】

<42> 알루미나와 같은 알루미늄 용탕과 반응하지 않는 세라믹 재질의 긴 세라믹 보호튜브(9) 안에 도 1에 도시한 수소센서(7)를 위치시키고 전기 도선(10)을 길게 하여 외부의 전압 측정장치와 연결시키게 하였다.

【보정대상항목】 식별번호 44

【보정방법】 정정

【보정내용】

&lt;44&gt;

수소센서(7)와 다공성 필터(8) 사이에 산소의 압력을 고정시켜줄 목적으로 금속분말과 그 금속의 산화물(11)을 혼합하여 채워주었다.

【보정대상항목】 청구항 1

【보정방법】 정정

【보정내용】

【청구항 1】

- (a) In을 함유하는  $\text{CaZrO}_3$  로 된 고체전해질을 사용하는 수소이온전도체;
  - (b) 상기 수소이온전도체의 내측에 금속, 금속수소화합물( $\text{MH}_2$  : M=금속) 및 금속산화물(MOX)로 구성되는 고체기준물질;
  - (c) 상기 고체기준물질을 보호하는 고체기준물질의 상부에 형성된 세라믹 덮개;
  - (d) 상기 고체기준물질과 상기 수소이온전도체 사이에 위치하는 기준전극;
  - (e) 상기 수소이온전도체의 외부에 위치하는 측정전극;
  - (f) 상기 기준전극과 측정전극을 전원과 연결하는 도선;
- 을 구비하는 알루미늄(합금) 용탕 관리용 전기화학식 수소센서.

【보정대상항목】 청구항 2

【보정방법】 정정

【보정내용】

**【청구항 2】**

제 1항에 있어서,

상기 고체기준물질은  $\text{Ti}/\text{TiH}_2/\text{TiO}$  와  $\text{Ca}/\text{CaH}_2/\text{CaO}$  에서 선택되는 고체 기준물질을 이용한 알루미늄(합금) 용탕 관리용 전기화학식 수소센서.

**【보정대상항목】 청구항 3****【보정방법】 정정****【보정내용】****【청구항 3】**

- (a) 제 1항 또는 제 2항의 수소센서;
- (b) 상기 수소센서를 장착하는 세라믹보호튜브;
- (c) 상기 세라믹보호튜브의 하단부에 설치되는 다공성필터;
- (d) 상기 다공성필터와 수소센서 사이에 산소압력을 고정시키기 위한 금속 및 금속산화물이 혼합된 금속산화물층;을 구비하는 알루미늄(합금) 용탕 관리용 전기화학식 수소센서소자.

**【보정대상항목】 청구항 4****【보정방법】 정정****【보정내용】**



**【청구항 4】**

제 3항에 있어서,

상기 다공성필터는 다공성알루미나 또는 다공성그래파이트를 사용하는 것을 특징으로 하는 고체 기준물질을 이용한 알루미늄(합금) 용탕 관리용 전기화학식 수소센서소자.

**【보정대상항목】 청구항 5**

**【보정방법】 삭제**

## 【서지사항】

【서류명】 명세서 등 보정서

【수신처】 특허청장

【제출일자】 2005.01.29

## 【제출인】

【성명】 황정숙

【출원인코드】 4-2000-026712-1

【사건과의 관계】 출원인

## 【제출인】

【성명】 박동섭

【출원인코드】 4-2003-001732-5

【사건과의 관계】 출원인

## 【대리인】

【성명】 권오식

【대리인코드】 9-2003-000620-6

【포괄위임등록번호】 2005-002179-4

【포괄위임등록번호】 2005-003817-6

## 【대리인】

【성명】 박창희

【대리인코드】 9-2004-000063-0

【포괄위임등록번호】 2005-002180-7

【포괄위임등록번호】 2005-003818-3

## 【사건의 표시】

【출원번호】 10-2003-0009777

【출원일자】 2003.02.17

【심사청구일자】 2003.02.17

**【발명의 명칭】** 고체 기준물질을 이용한 알루미늄(합금) 용탕 관리용전기화학 식 수소센서  
**【제출원인】**  
**【발송번호】** 9-5-2004-0507873-11  
**【발송일자】** 2004.11.30  
**【보정할 서류】** 명세서등  
**【보정할 사항】**  
**【보정대상항목】** 별지와 같음  
**【보정방법】** 별지와 같음  
**【보정내용】** 별지와 같음  
**【취지】** 특허법시행규칙 제13조 · 실용신안법시행규칙 제8조의 규정에의하여 위와 같 이 제출합니다.  
  
 대리인 권오식 (인)  
 대리인 박창희 (인)

**【수수료】**  
**【보정료】** 3,000 원  
**【추가심사청구료】** 0 원  
**【기타 수수료】** 0 원  
**【합계】** 3,000 원

**【보정서】****【보정대상항목】** 청구항 1**【보정방법】** 정정**【보정내용】****【청구항 1】**

전기화학식 수소센서에 있어서,  
In을 함유하는  $\text{CaZrO}_3$  로 된 고체전해질을 사용하는 수소이온전도체와,  
상기 수소이온전도체의 내부에 금속과 금속수소화합물( $\text{MH}_2$  : M=금속) 및 금속 산화물( $\text{MO}_x$ )로 제조한 고체기준물질과,  
상기 고체기준물질을 보호하는 세라믹 덮개와,  
상기 고체기준물질과 상기 수소이온전도체 사이에 위치하는 기준전극,  
상기 수소이온전도체의 외부에 위치하는 측정전극,  
을 가지는 고체 기준물질을 이용한 알루미늄(합금) 용탕 관리용 전기화학식 수소센서소자.

**【보정대상항목】** 청구항 2**【보정방법】** 정정**【보정내용】**

**【청구항 2】**

제 1항에 있어서,

상기 고체기준물질은  $Ti/TiH_2/TiO$  와  $Ca/CaH_2/CaO$  에서 선택되는 고체 기준물질을 이용한 알루미늄(합금) 용탕 관리용 전기화학식 수소센서소자.

**【보정대상항목】 청구항 3**

**【보정방법】** 정정

**【보정내용】**

**【청구항 3】**

제 1항 또는 제 2항의 수소센서소자는 수소가스는 통과시키고 용융알루미늄의 침입을 막는 다공성 필터로 패키징되고, 상기 다공성 필터와 연결되어 전기도선을 보호하는 세라믹 보호튜브를 더 포함하여 구성되는 고체 기준물질을 이용한 알루미늄(합금) 용탕 관리용 전기화학식 수소센서.

**【보정대상항목】 청구항 4**

**【보정방법】** 정정

**【보정내용】**

**【청구항 4】**

제 3항에 있어서,

상기 다공성필터는 다공성알루미나 또는 다공성그래파이트를 사용하는 것을

특징으로 하는 고체 기준물질을 이용한 알루미늄(합금) 용탕 관리용 전기화학식 수소센서.

【보정대상항목】 청구항 5

【보정방법】 추가

【보정내용】

【청구항 5】

제 3항 또는 제4항에 있어서,

상기 수소센서소자와 다공성 필터의 사이에 산소의 압력을 고정시키기 위하여 흑연, 탄소, 티타늄, 니켈, 망간, 철, 구리에서 선택되는 어느 하나이상의 금속 또는 금속산화물이 충전된 고체 기준물질을 이용한 알루미늄(합금) 용탕 관리용 전기화학식 수소센서.

## 【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2003.02.17
【발명의 국문명칭】	고체 기준물질을 이용한 알루미늄(합금) 용탕 관리용 전기 화학식 수소센서
【발명의 영문명칭】	a
【출원인】	
【성명】	황정숙
【출원인코드】	4-2000-026712-1
【출원인】	
【성명】	박동섭
【출원인코드】	4-2003-001732-5
【대리인】	
【성명】	이정기
【대리인코드】	9-1999-000237-1
【발명자】	
【성명】	황정숙
【출원인코드】	4-2000-026712-1
【발명자】	
【성명】	박동섭
【출원인코드】	4-2003-001732-5
【우선권 주장】	
【출원국명】	KR
【출원종류】	특허

**【출원번호】** 10-2003-0004576  
**【출원일자】** 2003.01.23  
**【증명서류】** 미첨부  
**【심사청구】** 청구  
**【취지】** 특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다.

대리인

이정기 (인)

**【수수료】**

<b>【기본출원료】</b>	12 면	29,000 원
<b>【가산출원료】</b>	0 면	0 원
<b>【우선권주장료】</b>	1 건	26,000 원
<b>【심사청구료】</b>	4 항	237,000 원
<b>【합계】</b>		292,000 원
<b>【감면사유】</b>	개인(70%감면)	
<b>【감면후 수수료】</b>		105,800 원
<b>【첨부서류】</b>	1. 요약서·명세서(도면)_1통 2. 위임장_1통	



**【요약서】****【요약】**

본 발명은 알루미늄(합금) 주조 제품을 생산할 때 제품의 질을 좌우하는 용탕 내 수소의 함량을 제어하기 위하여 알루미늄 용탕의 용존 수소량을 손쉽게 실시간으로 모니터링 할 수 있는 고체 기준물질을 이용한 알루미늄(합금) 용탕관리용 전기화학식 수소센서에 관한 것이다.

알루미늄 제품 생산에 있어서 용탕 내 수소의 함유량을 측정하기 위해 많이 쓰이고 있는 기술은 용탕을 응고시킨 후 나온 제품을 절단하여 제품내 기공의 크기를 관찰하여 수소의 함유량을 계산하는 방식이 쓰여지고 있으나 이러한 방법에 의한 수소함량의 측정은 시간이 많이 걸리고 번거로울 뿐 아니라 최종 제품을 파괴해야 한다는 단점이 있다.

또한 다른 방법으로는 고체전해질을 이용한 전기적인 방식이 있으나 이 경우 기준물질로 표준 수소 함량의 가스를 이용하기 때문에 용탕의 수소 함량 측정 시 가스통을 항상 동반하여야 하기 때문에 측정장비의 규모가 커짐에 따른 측정상의 불편함과, 수소가스통의 교체에 따른 비용의 문제가 발생하고 있다.

이러한 불편한 점을 보완하기 위하여 본 발명은 취급이 불편한 표준가스 방식의 기준물질을 취급이 편리한 고체 기준물질로 대체하여 고온에서 고체 기준물질로부터 발생된 일정한 농도의 수소가스를 이용하여 가스 기준물질과 동일한 효과를 발휘하도록 발명한 새로운 방식의 알루미늄(합금) 용탕 내 수소함량 측정용 전기화



1020030009777

학식 수소센서를 제공하는 것이다.

**【대표도】**

도 1

**【색인어】**

수소센서, 고체 전해질, 수소이온 전도체, 고체 기준물질, 알루미늄, 용탕

### 【발명의 명칭】

### 【도면의 간단한 설명】

- ### 【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

- 14-5

탕 내 수소의 함량을 제어하기 위하여 알루미늄 용탕의 용존 수소량을 손쉽게 실시간으로 모니터링 할 수 있는 고체 기준물질을 이용한 알루미늄(합금) 용탕 관리용 전기화학식 수소센서에 관한 것이다.

<11>           알루미늄 산업에서 제품을 제조하는 방법에는 금속을 녹여서 원하는 모양을 만드는 주조 방식과 분말형태의 원료를 혼합하여 소결시키는 방식 등 여러 가지가 있으나, 이러한 공정 중 가장 많이 이용되어지는 기술은 고온 용해 주조방식이다.

<12>           그런데 알루미늄 주조 공정에 있어서 제품의 질을 결정하는 주요 요인 중 하나가 대기 중의 수분이 분해하여 용탕 내로 침투해 들어가서 생기는 용존수소의 양이다. 이러한 용존수소는 액체 상태에서와 고체 상태에서의 용해도가 10~20배 정도의 차이를 보이고 있기 때문에 용융된 알루미늄을 응고 시킬 때 이러한 용존 수소가 응집하여 기포나 기공을 형성하게 된다. 이러한 기공은 제품의 강도를 떨어뜨릴 뿐만 아니라 외관을 해치기 때문에 알루미늄 산업에 있어서 중요한 문제로 대두되고 있다.

<13>           따라서 이러한 탈가스 공정은 용탕 내 불순물의 함유량이나 주위의 환경, 즉 습기나 온도 등 날씨의 영향으로 인하여 탈가스 공정에 소요되는 시간이 바뀌기 때문에 일정한 수소함량을 가지는 제품을 만들기에는 많은 어려운 점을 가지고 있다.

<14>           따라서 이러한 주변 요인에 관계없이 용탕 내의 수소 함량을 실시간으로 모니터링 하여 일정한 수소함량으로 용탕의 질을 제어하는 수소센서의 개발이 요구되어왔다.

<15> 본 발명은 알루미늄(합금) 용탕내 수소의 함유량을 측정하는 가스 센서에 관한 것이다.

<16> 이러한 수소 가스 센서의 구동을 위해 600~900℃ 정도의 높은 온도에서 수소이온에 의해 전기가 통하는 성질을 가진 수소이온 고체전해질을 이용하였다.

<17> 이와 같은 수소이온 고체전해질은 물질의 양단에 서로 다른 수소분압이 형성 되었을 때에 이들 분압차이에 비례하는 기전력이 발생하는 성질을 가지고 있기 때문에 전기 화학적인 수소센서로써 구동이 가능하게 된다.

<18> 기존의 알루미늄 용탕 내의 수소함유량을 측정하는 수소센서도 이러한 전기 화학적 원리를 이용하고 있다.

<19> 그러나 기존의 수소센서의 경우는, 수소이온 전도 고체전해질의 한쪽 전극면(기준전극)을 표준 수소농도를 가진 가스를 불어넣어 줌으로써 기준전극의 수소 농도를 고정시키고 다른 쪽 전극면을 용탕 내에 넣어 측정된 용탕내의 수소 분압과의 차이에 의해 발생하는 기전력을 측정하여 용탕내 수소량을 측정한다.

<20> 그러나 수소 분압을 고정시키기 위해 사용되는 기준전극의 표준 수소 가스 때문에 측정장치가 거대해지고 지속적인 가스의 수요가 발생하게 된다.

<21> 이에 따라 기준 수소 가스통의 운반과 빈번한 교체에 따르는 측정상의 불편함과 비용의 문제가 초래하게 된다.

<22> 따라서 기준이 되는 수소의 분압을 고체물질 혼합물(예:  $Ti/TiH_2$  또는  $Ca/CaH_2$  등)을 이용하여 고정시켜주면 가스통의 사용없이 간편하게 수소측정을 할

수 있는 편리함이 있다.

<23> 열역학적으로 일정 온도에서 금속원소의 수소화합물과 금속원소가 섞임으로써 화학적인 평형에 의해 부근의 수소 압력을 일정하게 유지시키게 되는 성질이 있는데, 이와 같은 특성을 기준전극 가스대신 기준 수소 분압으로 이용하게 된다.

<24> 따라서 수소센서 자체 내에 고체 기준물질을 장착할 수 있기 때문에 가스 기준물질을 사용할 경우 생기는 센서구조의 대형화나 복잡성이 없어지고 따라서 측정의 불편함을 없앨 수 있다.

<25> 또한 기존에 사용되고 있는 알루미늄(합금) 용탕 용 수소 측정기는 가스식 기준물질을 이용하기 때문에 측정기기규모의 대형화가 불가피하고 따라서 측정상의 불편함은 물론 정기적인 가스통의 교체에 따른 비용의 증가 및 가스통 사용상의 안전성 문제 등을 야기 시킨다.

#### 【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<26> 본 발명은 이러한 종래의 문제점을 해결하기 위하여 센서 소자 구조에 있어서 가스식 대신 고체식 구조를 이용하여 구조를 단순화하고 측정장비를 소형화하여 현장에서 측정의 안전성 및 용이성을 제고하였다.

<27> 이를 위하여 수소의 압력을 고정시켜주는 고체 기준물질 재료의 선택과 그 제조방법을 제공하는 것이다.

#### 【발명의 구성】

<28> 도 1 은 수소센서 소자의 구조를 나타낸 것으로 수소이온 전도체(1)와 기준

전극(2) 및 고체기준물질(4) 그리고 측정 전극(3)으로 구성된 전기화학식 수소센서의 구조를 갖는다.

<29> 수소이온 전도체(1)는  $\text{Ca Zr}_{(1-x)} \text{In}_x \text{O}_3$  ( $0.04 < x < 0.2$ )를 사용한다.

<30> 상기 고체기준물질(4)은 세라믹 덮개(5)에 의하여 보호되며, 기준 전극(2)과 측정 전극(3)이 백금 도선(6)으로 연결되어 있다.

<31> 이와 같은 구조의 원리는 사용된 수소 이온 전도체(1)는 수소이온과 산소이온에 의해 전기를 통하므로 좌우 양쪽 전극(2, 3)에 서로 다른 수소 압력과 산소압력이 가해질 경우 그 압력 차이에 비례해서 기전력(전압)이 발생하게 되며 이 값은 다음과 같이 된다.

$$E = t_H \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{H_2}^2}{P_{H_2}^1} + t_O \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{O_2}^1}{P_{O_2}^2} \quad \text{식(1)}$$

<33> 이때  $t_H$ 와  $t_O$ 는 각각 고체전해질에서 수소이온과 산소이온의 전기통과분율이 고,  $E$ 는 전압(V)이며,  $R$ 은 기체상수,  $T$ 는 절대온도이고,  $F$ 는 페러데이 상수이다.

<34> 또한  $P_{H_2}^1$ 와  $P_{O_2}^1$ 는 기준 고체 혼합물질의 반응으로 생성되는 평형수소 압력이며,  $P_{H_2}^2$ 와  $P_{O_2}^2$ 는 알루미늄 용탕 내에 존재하는 수소에 의해서 생성되는 수소 압력과 센서 외부에서 금속분말로 고정시켜준 산소분압이다.

<35> 여기서 고체 기준물질에 의해서 결정되어지는  $P_{H_2}^1$ 의 경우, 다음과 같은 금속원소(M)와 금속의 수소화합물(MH<sub>2</sub>)의 평형반응식

<36>  $M + H_2 = MH_2$  식(2)

<37> 에 의해서 일정 온도에서 열역학적인 평형 수소 분압이 결정되어진다.

<38> 또한 고체 기준물질에 의해 결정되어지는  $P^1_{O_2}$ 과 센서 외부에서 금속분말 (11)에 의해 고정되어지는  $P^2_{O_2}$ 는 아래의 평형 반응식에 의해 결정된다.

<39>  $M_x + \frac{y}{2} O_2 = M_x O_y$  식(3)

<40> 식(1)에서 전압 E를 측정함으로써 고체 전해질(1)에 의존하는 상수인  $t_H$ 와  $t_O$  그리고 식(3)에 의해 결정되는  $P^1_{O_2}$ 과  $P^2_{O_2}$ 를 대입하면 알루미늄 용탕 내에 존재하는 수소의 양,  $P^2_{H_2}$ 를 알 수 있게 된다.

<41> 도 2 는 이와 같이 고안된 수소센서를 이용하여 알루미늄 용탕 내 수소를 측정하기 위해 패키징된 측정기기의 구조를 나타낸 것이다.

<42> 알루미늄과 같은 알루미늄 용탕과 반응하지 않는 세라믹 재질의 긴 세라믹 보호튜브(9) 안에 도 1 에 도시한 수소센서소자(7)를 위치시키고 전기 도선(10)을 길게 하여 외부의 전압 측정장치와 연결시키게 하였다.

<43> 또한 세라믹 보호튜브(9)의 하단부에 다공성의 재료(예 : 다공성 그래파이트, 다공성 알루미나 등)로 덮어씌움으로써 액체 상태의 알루미늄이 내부에 침투하여 수소센서와 접촉, 반응하지 못하도록 하면서 수소 가스의 출입은 자유롭게 하는 물리적인 다공성 필터(8)로 작용하게 된다.

<44> 수소센서소자(7)와 다공성 필터(8) 사이에 산소의 압력을 고정시켜줄 목적으



로 금속분말과 그 금속의 산화물(11)을 혼합하여 채워주었다.

### 【발명의 효과】

- <45>           알루미늄 제작시에 가장 문제가 되었던 것이 용탕내 다량의 수소 함유량에 따른 제품내의 기공생성으로 인한 품질 및 강도의 저하이다.
- <46>           그러나 기존에 상용화되어 있는 용탕 용 수소센서의 경우는 규모의 대형화와 측정상의 불용이성, 유지관리 비용의 문제점으로 인해 범용적으로 쓰이지 못하고 있다.
- <47>           따라서 이와 같은 불편함을 극복하기 위하여 본 발명은 센서 내에 장착된 고체 혼합물질을 기준물질로 사용하여 소형화함으로써 사용자가 용이하게 가지고 다닐 수 있도록 하였으며, 간편하게 측정할 수 있도록 함과 동시에 용탕 내 수소의 함량을 정확히 측정할 수 있도록 한다.
- <48>           본 발명은 최종 알루미늄 제품의 품질 향상 및 제조 공정상에서의 높은 재현성을 이룰 수 있다.

## 【특허청구범위】

### 【청구항 1】

용융 알루미늄 내에 녹아있는 수소의 양을 측정하는 전기화학식 수소센서로 In을 불순물로 첨가한  $\text{Ca Zr O}_3$  물질을 고체전해질로 사용하고 고체기준물질로 금속과 금속수소화합물( $\text{MH}_2$ :M=금속)과 금속산화물( $\text{MO}_x$ )을 포함하는 2개 이상의 고체물질을 사용함을 특징으로 하는 고체 기준물질을 이용한 알루미늄(합금) 용탕 관리용 전기화학식 수소센서.

### 【청구항 2】

제1항에 있어서, 고체 기준물질로 Ti나  $\text{TiH}_2$ 나  $\text{TiO}$ 를 포함하는 물질을 사용하거나 또는 Ca나  $\text{CaH}_2$ 나  $\text{CaO}$ 를 사용함을 특징으로 하는 고체 기준물질을 이용한 알루미늄(합금) 용탕 관리용 전기화학식 수소센서.

### 【청구항 3】

전기 화학식 수소센서의 패키징구조에서 센서소자를 다공성의 필터재료(다공성 알루미늄, 다공성 그래파이트 등)로 보호하도록 하여 수소가스는 통과시키고 용융 알루미늄의 침입은 막는 다공성 필터로 이루어짐을 특징으로 하는 고체 기준물질을 이용한 알루미늄(합금) 용탕 관리용 전기화학식 수소센서 구조.

### 【청구항 4】

수소센서와 다공성 필터 사이에 분말이나 고체상의 금속이나 금속산화물

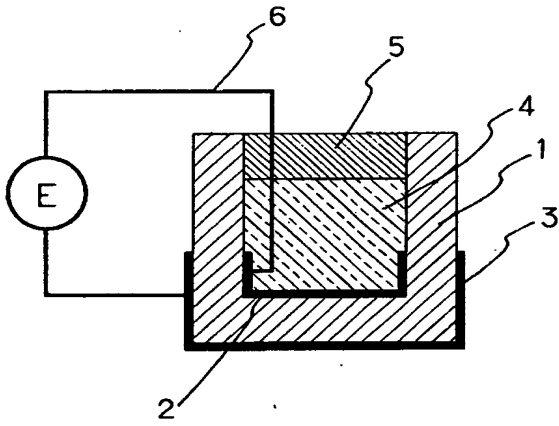


1020030009777

(예:흑연, 탄소, 티타늄, 니켈, 망간, 철, 구리 등)을 충전하여 사용하는 수소 센서 패키징 구조

【도면】

【도 1】



【도 2】

